



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 723 990 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
31.07.1996 Patentblatt 1996/31

(51) Int Cl.⁶: C08K 5/34
// (C08K5/34, 5:3435, 5:3435),
(C08K5/34, 5:3435, 5:353)

(21) Anmeldenummer: 96810031.3

(22) Anmeldetag: 15.01.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

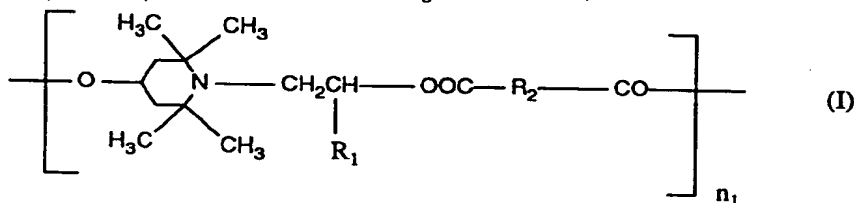
(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
4002 Basel (CH)

(30) Priorität: 23.01.1995 EP 95810042

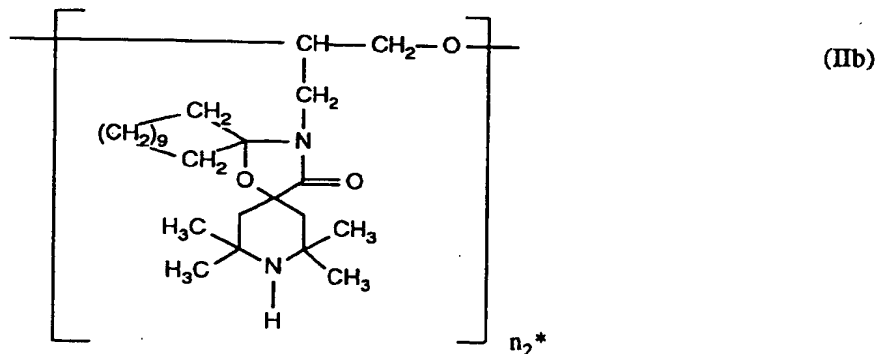
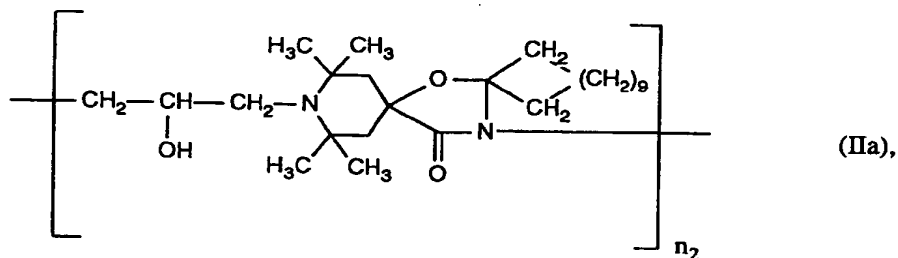
(72) Erfinder: Gugumus, François, Dr.
CH-4123 Allschwil (CH)

(54) Synergistisches Stabilisatorgemisch

(57) Ein synergistisches Stabilisatorgemisch enthaltend eine Komponente a) und zum Beispiel eine Komponente b), wobei die Komponente a) mindestens eine Verbindung der Formel I ist,



worin R₁ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R₂ eine direkte Bindung oder C₁-C₁₀-Alkylen ist und n₁ eine Zahl von 2 bis 50 darstellt; die Komponente b) mindestens eine Verbindung der Formeln IIa und IIb ist,



worin n₂ und n₂^{*} eine Zahl von 2 bis 50 sind.

EP 0 723 990 A1

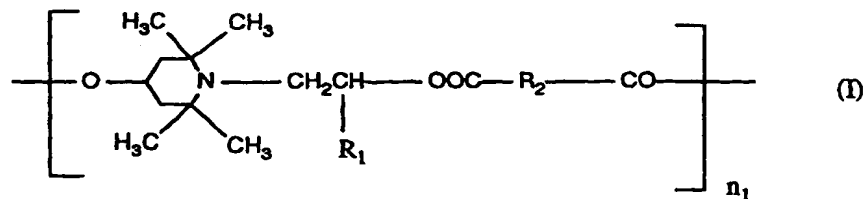
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Stabilisatorsystem enthaltend zwei spezifische hochmolekulare Polyalkylpiperidinderivate, die Verwendung dieses Stabilisatorsystems zum Stabilisieren von organischem Material sowie das mit dem erwähnten Stabilisatorsystem gegen thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau geschützte organische Material.

In US-A-4 692 486, US-A-4 863 981, US-A-4 957 953, WO-A-92/12 201, EP-A-449 685, EP-A-632 092, GB-A-2 267 499 und in der Research Disclosure 34549 (Januar 1993) werden Stabilisatorgemische beschrieben, welche zwei Polyalkylpiperidinderivate enthalten.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Stabilisatorgemisch enthaltend eine Komponente a) und eine Komponente b), c), d) oder e), wobei

die Komponente a) mindestens eine Verbindung der Formel I ist,

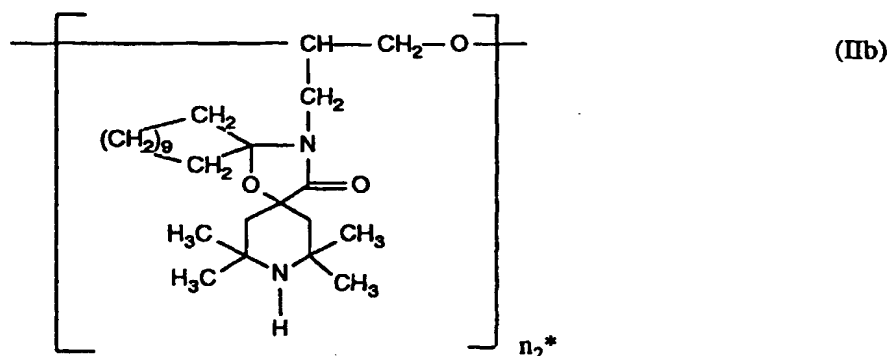
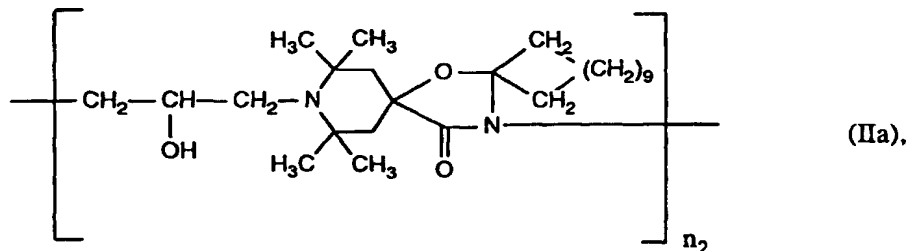


worin R_1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

R_2 eine direkte Bindung oder C_1 - C_{10} -Alkylen ist und

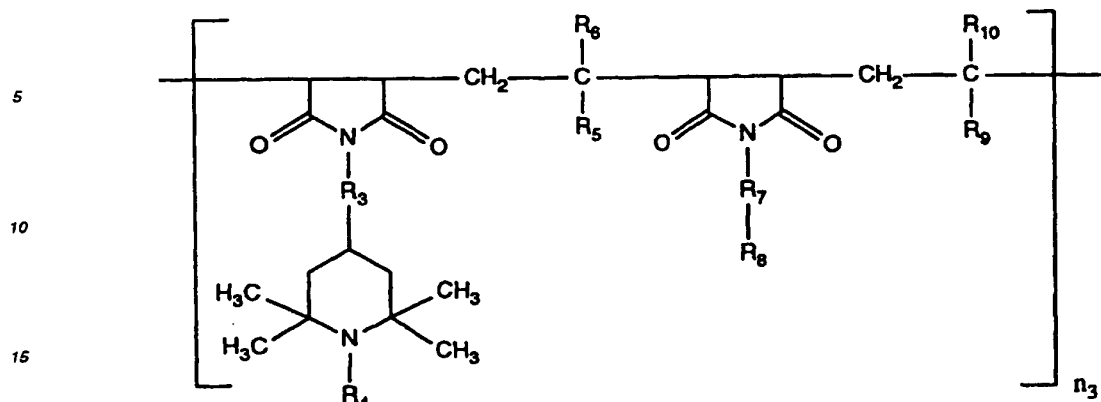
n_1 eine Zahl von 2 bis 50 darstellt;

die Komponente b) mindestens eine Verbindung der Formeln IIa und IIb ist,



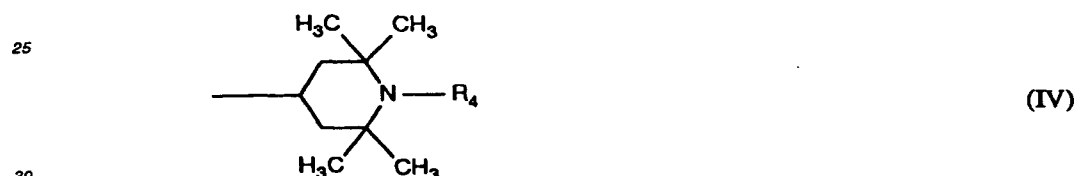
worin n_2 und n_2^* eine Zahl von 2 bis 50 sind;

die Komponente c) mindestens eine Verbindung der Formel III ist,



(III)

20 worin R_3 und R_7 unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-N(X_1)-CO-X_2-CO-N(X_3)-$ bedeuten, X_1 und X_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, C_5-C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl, C_7-C_9 -Phenylalkyl oder eine Gruppe der Formel IV



sind, X_2 eine direkte Bindung oder C_1-C_4 -Alkylen darstellt,

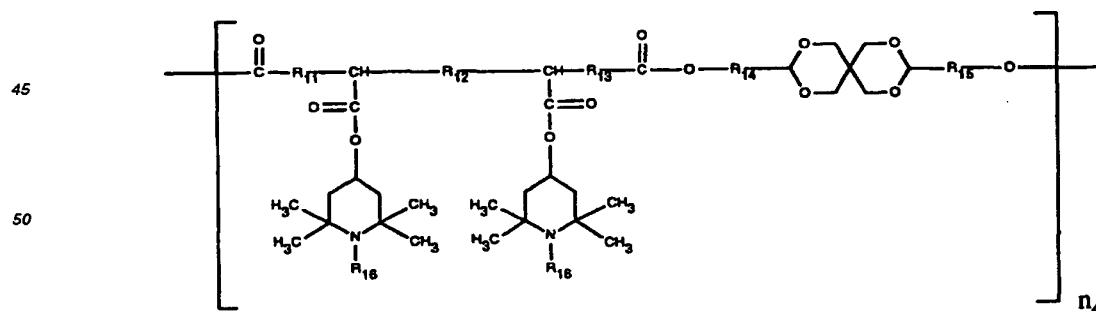
R_4 Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, O, $-CH_2CN$, C_3-C_6 -Alkenyl, C_7-C_9 -Phenylalkyl, am Phenylrest durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_7-C_9 -Phenylalkyl oder C_1-C_8 -Acyl ist,

R_5 , R_6 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{30} -Alkyl, C_5-C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten,

R_8 Wasserstoff, C_1-C_{30} -Alkyl, C_5-C_{12} -Cycloalkyl, C_7-C_9 -Phenylalkyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel IV darstellt und

n_3 eine Zahl von 1 bis 50 ist;

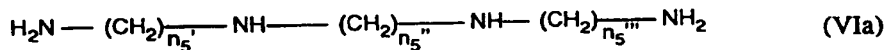
die Komponente d) mindestens eine Verbindung der Formel V ist,



(V)

worin R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder C_1-C_{10} -Alkylene sind, R_{16} eine der für R_4 angegebenen Bedeutungen besitzt und n_4 eine Zahl von 1 bis 50 darstellt; und

die Komponente e) ein Produkt erhältlich durch Umsetzung eines durch Reaktion eines Polyamins der Formel Via mit Cyanursäurechlorid erhaltenen Produktes mit einer Verbindung der Formel Vlb bedeutet,



worin n_5' , n_5'' und n_5''' unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12 sind, R_{17} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl oder C_7 - C_9 -Phenylalkyl ist und R_{18} eine der für R_4 angegebenen Bedeutungen besitzt.

Bevorzugt sind n_5' , n_5'' und n_5''' 2 bis 4, R_{17} C_1 - C_4 -Alkyl und R_{18} Wasserstoff.

Beispiele für C_1 - C_{10} -Alkylen sind Methylen, Ethylen, Propylen, Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, 2,2-Dimethyltrimethylen, Hexamethylen, Trimethylhexamethylen, Octamethylen und Decamethylen. R_2 bedeutet bevorzugt Ethylen, R_{11} und R_{13} bedeuten bevorzugt Methylen, R_{14} bedeutet bevorzugt 2,2-Dimethylethylen und R_{15} 1,1-Dimethylethylen.

Beispiele für Alkyl mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Docosyl und Triacetyl. Eine der bevorzugten Bedeutungen von R_4 , R_6 , R_{10} , R_{16} und R_{18} ist C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl. Eine der bevorzugten Bedeutungen von R_5 und R_9 ist C_1 - C_{25} -Alkyl, insbesondere C_{15} - C_{25} -Alkyl, z.B. Hexadecyl und C_{18} - C_{22} -Alkyl. Eine der bevorzugten Bedeutungen von R_8 ist C_1 - C_{25} -Alkyl, insbesondere Octadecyl.

Beispiele für C_5 - C_{12} -Cycloalkyl sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl und Cyclododecyl. C_5 - C_8 -Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexyl ist bevorzugt.

Beispiele für C_7 - C_9 -Phenylalkyl sind Benzyl und Phenylethyl.

Am Phenylrest durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_7 - C_9 -Phenylalkyl ist zum Beispiel Methylbenzyl, Dimethylbenzyl, Trimethylbenzyl oder tert-Butylbenzyl.

Beispiele für C_3 - C_6 -Alkenyl sind Allyl, 2-Methallyl, Butenyl, Pentenyl und Hexenyl. Allyl ist bevorzugt.

C_1 - C_8 -Acyl bedeutet bevorzugt C_1 - C_8 -Alkanoyl, C_3 - C_8 -Alkenoyl oder Benzoyl. Beispiele sind Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Octanoyl, Benzoyl, Acryloyl und Crotonoyl.

Eine der bevorzugten Bedeutungen von R_5 und R_9 ist Phenyl.

X_2 und R_{12} sind bevorzugt eine direkte Bindung.

X_1 , X_3 , R_4 , R_{16} und R_{18} bedeuten bevorzugt Wasserstoff.

Die als Komponenten a) bis e) beschriebenen Verbindungen sind im wesentlichen bekannt (teilweise im Handel erhältlich) und können nach bekannten Verfahren, zum Beispiel wie in US-A-4 233 412, US-A-4 340 534, US-A-4 857 595, DD-A-262 439 (Derwent 89-122 983/17, Chemical Abstracts 111:58 964u), DE-A-4 239 437 (Derwent 94-177 274/22), US-A-4 529 760, US-A-4 477 615 und Chemical Abstracts - CAS No. 136 504-96-6 beschrieben, hergestellt werden.

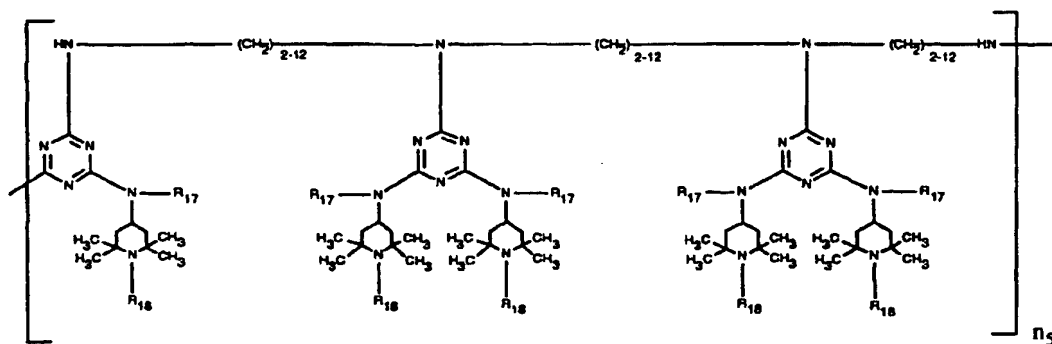
Die Komponente e) kann in Analogie zu bekannten Verfahren zum Beispiel durch Umsetzung von einem Polyamin der Formel Via mit Cyanursäurechlorid in einem molaren Verhältnis von 1:2 bis 1:4 in Gegenwart von wasserfreiem Lithium-, Natrium- oder Kalium-carbonat in einem organischen Lösungsmittel wie 1,2-Dichlorethan, Toluol, Xylol, Benzol, Dioxan oder tert-Amylalkohol bei einer Temperatur von -20°C bis $+10^\circ\text{C}$, bevorzugt -10°C bis $+10^\circ\text{C}$, insbesondere 0°C bis $+10^\circ\text{C}$, während 2 bis 8 Stunden und anschließender Reaktion des erhaltenen Produktes mit einem 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin der Formel Vlb hergestellt werden. Das molare Verhältnis von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin zu eingesetztem Polyamin der Formel Via beträgt beispielsweise 4:1 bis 8:1. Die Menge an 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin kann auf einmal oder in mehreren Portionen im Abstand von einigen Stunden zugegeben werden.

Bevorzugt beträgt das Verhältnis Polyamin der Formel Via : Cyanursäurechlorid : 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylamin der Formel Vlb 1:3:5 bis 1:3:6.

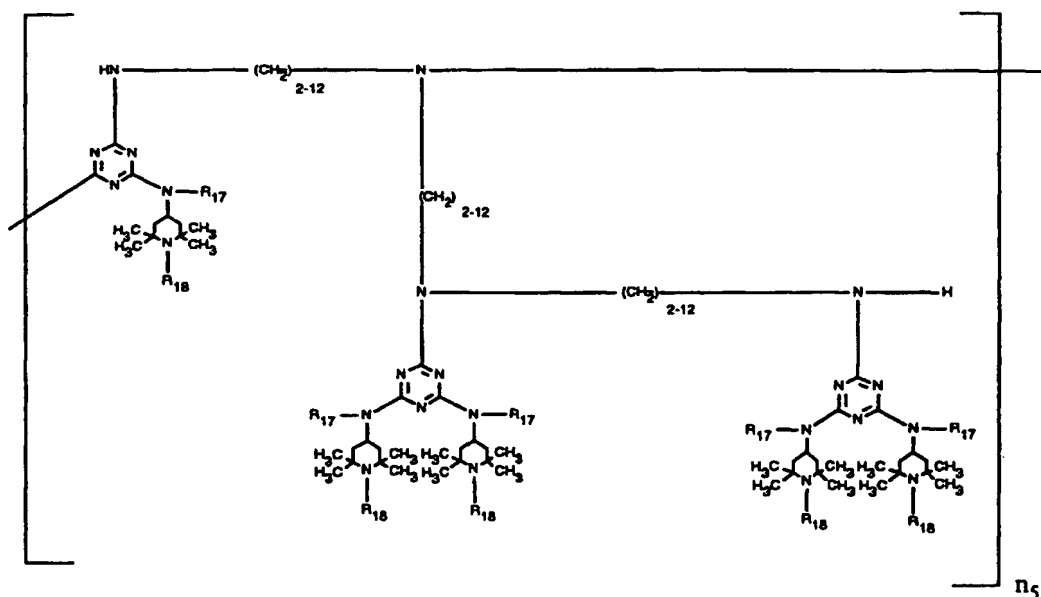
Folgendes Beispiel gibt eine Möglichkeit für die Herstellung der bevorzugten Komponente e) an.

Beispiel: 23,6 g (0,128 Mol) Cyanursäurechlorid, 7,43 g (0,0426 Mol) N,N'-Bis[3-aminopropyl]ethylendiamine und 18 g (0,13 Mol) wasserfreies Kaliumcarbonat werden in 250 ml 1,2-Dichlorethan bei 5°C unter Rühren während 3 Stunden umgesetzt. Die Mischung wird weitere 4 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. 27,2 g (0,128 Mol) N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)butylamin werden hinzugegeben und das erhaltene Gemisch 2 Stunden auf 60°C erwärmt. Es werden nochmals 18 g (0,13 Mol) wasserfreies Kaliumcarbonat hinzugegeben und das Gemisch weitere 6 Stunden bei 60°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter leichtem Vakuum (200 mbar) abdestilliert und durch Xylen ersetzt. 18,2 g (0,085 Mol) N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)butylamin und 5,2 g (0,13 Mol) Natriumhydroxid (ground sodium hydroxide) werden hinzugefügt und das Gemisch am Rückfluss 2 Stunden erhitzt und weitere 12 Stunden wird das bei der Reaktion entstehende Wasser durch azeotrope Destillation entfernt. Das Gemisch wird filtriert. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird verdunstet und der Rückstand bei 120-130°C im Vakuum (0,1 mbar) getrocknet. Die Komponente e) wird als farbloses Harz erhalten.

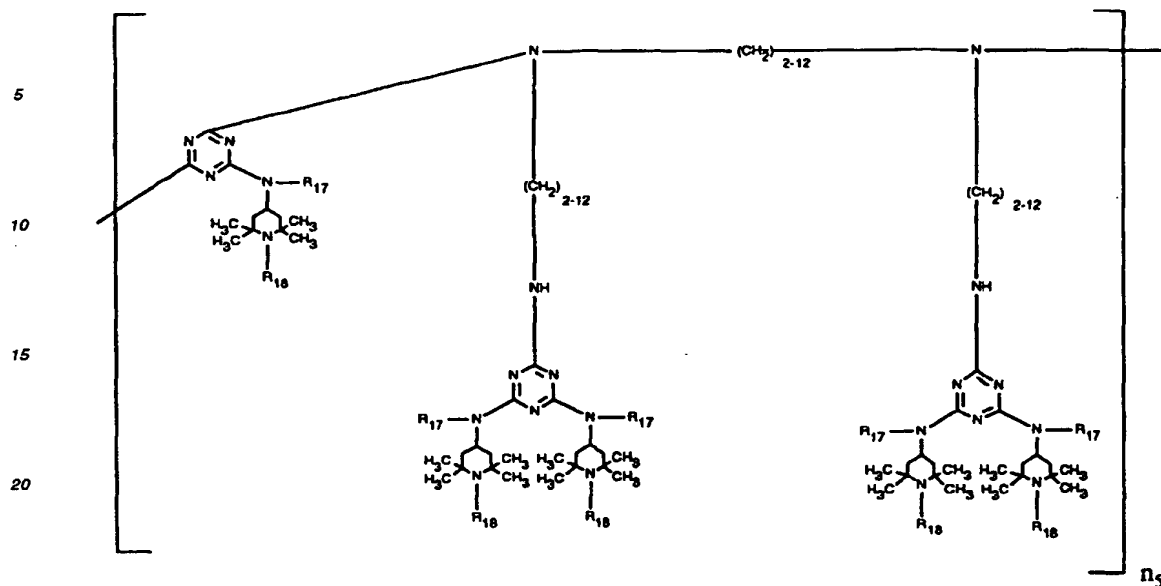
Allgemein kann die Komponente e) zum Beispiel durch eine Verbindung der Formel VI-1, VI-2 oder VI-3 wiedergegeben werden. Sie kann auch als Gemisch dieser drei Verbindungen vorliegen.



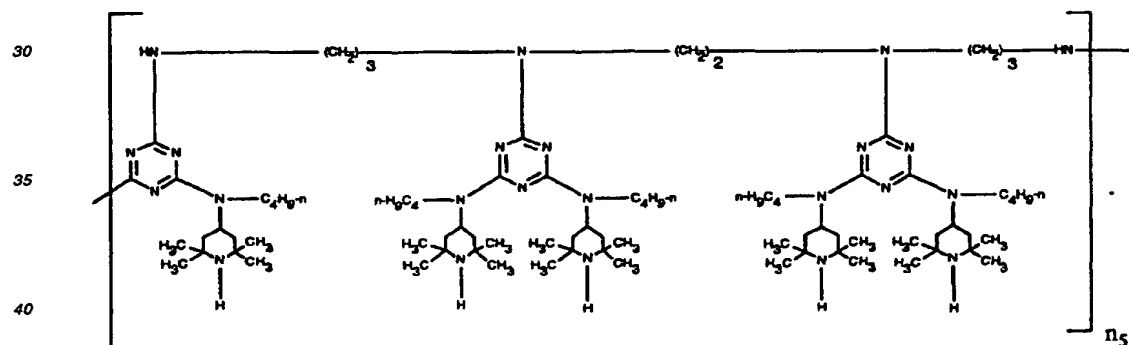
(VI-1)



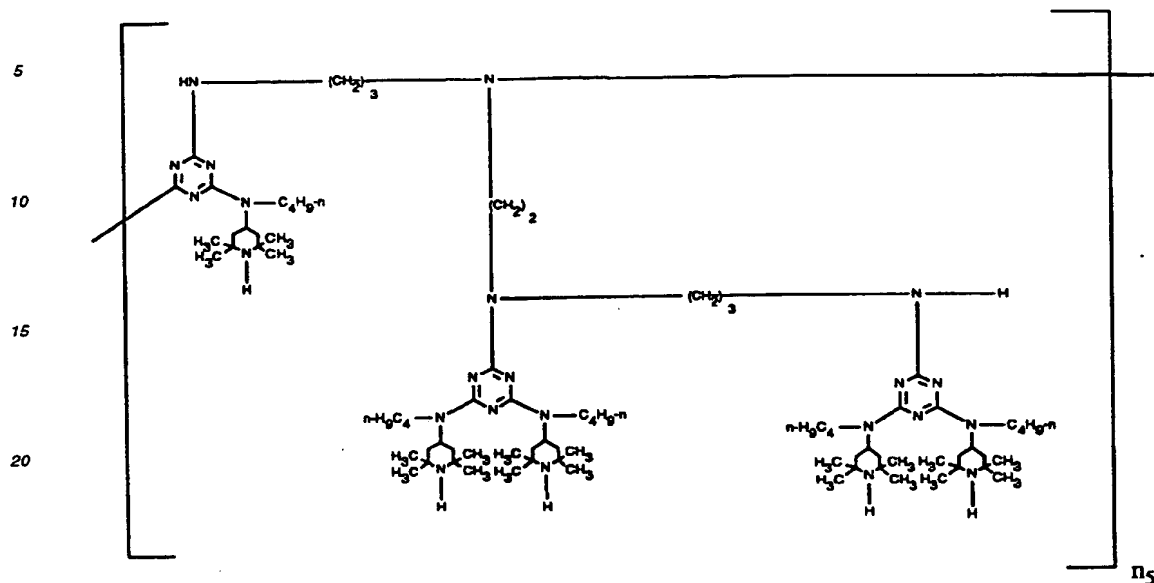
(VI-2)



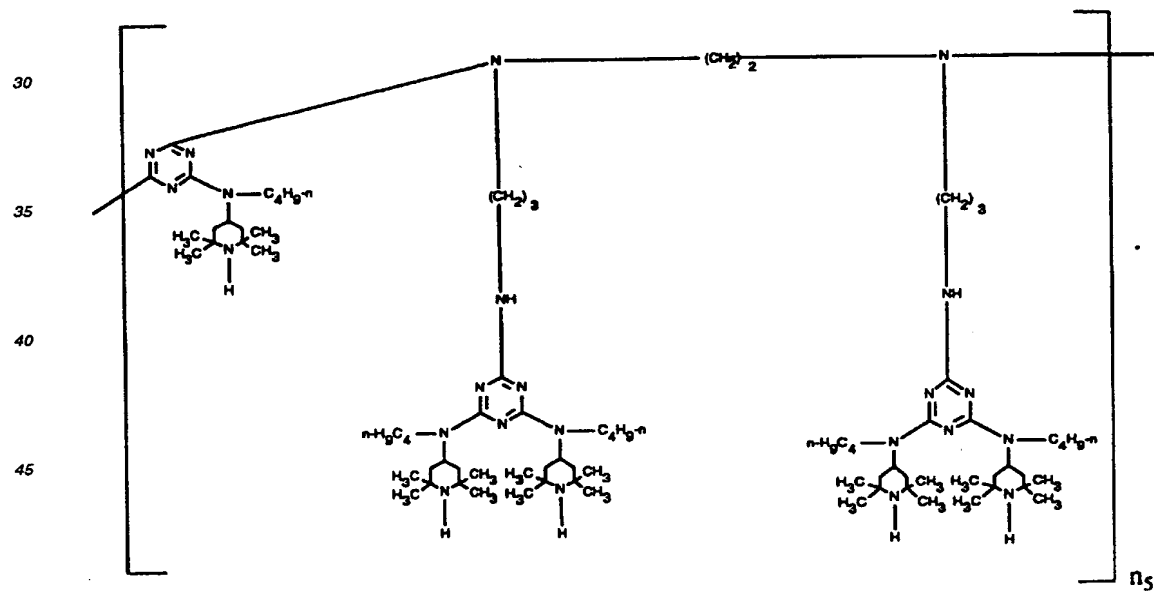
Eine bevorzugte Bedeutung der Formel VI-1 ist



Eine bevorzugte Bedeutung der Formel VI-2 ist



Eine bevorzugte Bedeutung der Formel VI-3 ist



In den oben angegebenen Formeln VI-1 bis VI-3 bedeutet n_5 bevorzugt 1 bis 20.

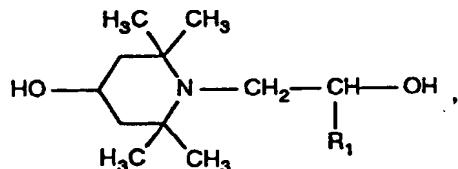
Als Komponente a) wird bevorzugt @TINUVIN 622, als Komponente b) @HOSTAVIN N 30, als Komponente c) @UVINUL 5050 H, @LICHTSCHUTZSTOFF UV 31 oder @LUCHEM B 18, als Komponente d) @MARK LA 63 oder @MARK LA 68 und als Komponente e) @UVASORB HA 88 eingesetzt.

Die Verbindungen der Formeln IIa und IIb können zusammen als Gemisch anfallen und auch als solches als Komponente b) in dem erfindungsgemässen Stabilisatorsystem eingesetzt werden. Das Verhältnis von IIa:IIb beträgt z.B. 20:1 bis 1:20 oder 1:10 bis 10:1.

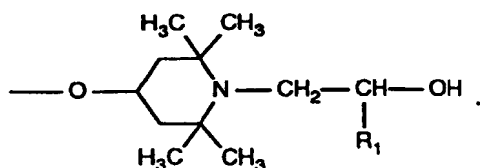
Die Bedeutungen der Endgruppen, die in den Verbindungen der Formeln I, IIa, IIb, III, IV, V, VI-1, VI-2 und VI-3

die freien Valenzen absättigen, sind abhängig von den zur Herstellung benutzten Verfahren. Die Endgruppen können auch nach der Herstellung der Verbindungen noch modifiziert werden.

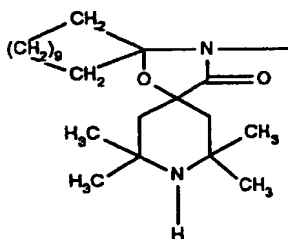
Erfolgt die Herstellung der Verbindungen der Formel I z.B. durch Umsetzung einer Verbindung der Formel



worin R₁ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, mit einem Dicarbonsäurediester der Formel Y-OOC-R₂-COO-Y, worin Y beispielsweise Methyl, Ethyl oder Propyl ist und R₂ die oben angegebene Bedeutung hat, so ist die Endgruppe, die an den 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxypiperidin-1-ylrest gebunden ist, Wasserstoff oder -CO-R₂-COO-Y und die Endgruppe, die an den Diacylrest gebunden ist, bedeutet -O-Y oder



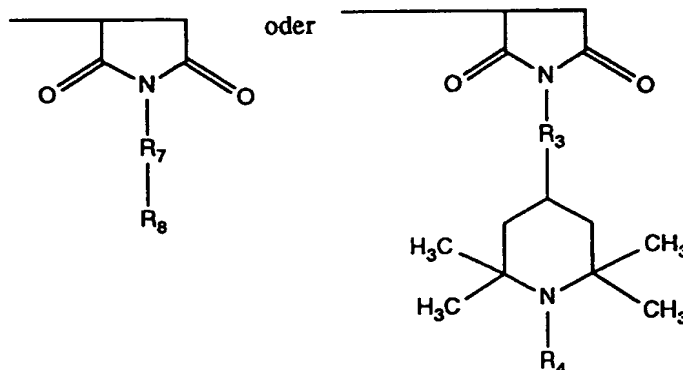
In den Verbindungen der Formel IIa kann die Endgruppe, die an den Stickstoff gebunden ist, z. B. Wasserstoff bedeuten und die Endgruppe, die an den 2-Hydroxypropylenrest gebunden ist, kann z. B. eine Gruppe



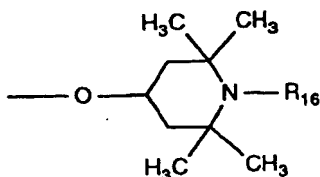
sein.

In den Verbindungen der Formel IIb kann die Endgruppe, die an den Dimethylenrest gebunden ist, z. B. -OH bedeuten und die Endgruppe, die an den Sauerstoff gebunden ist, kann z. B. Wasserstoff sein. Die Endgruppen können auch Polyetherreste darstellen.

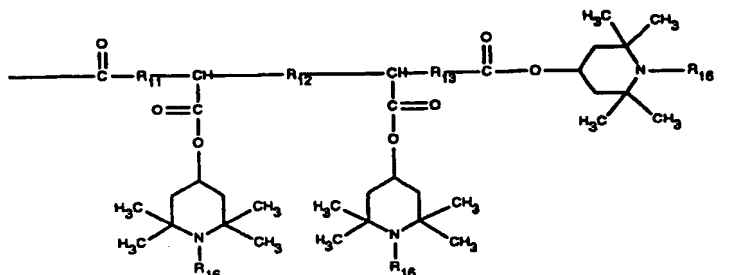
In den Verbindungen der Formel III ist die Endgruppe, die an den 2,5-Dioxopyrrolidinring gebunden ist, z.B. Wasserstoff und die Endgruppe, die an den Rest -C(R₉)(R₁₀)- gebunden ist, z.B.



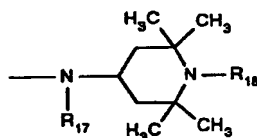
In den Verbindungen der Formel V ist die Endgruppe, die an den Carbonylrest gebunden ist, z.B.



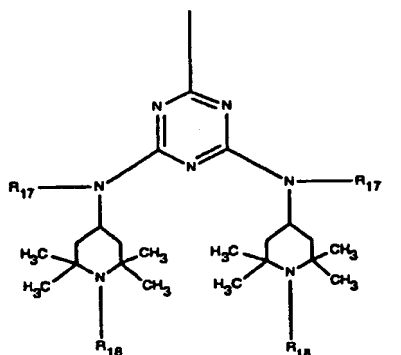
und die Endgruppe, die an den Sauerstoffrest gebunden ist, bedeutet z.B.



In den Verbindungen der Formeln VI-1, VI-2 und VI-3 ist die Endgruppe, die an den Triazinrest gebunden ist, zum Beispiel Cl oder eine Gruppe



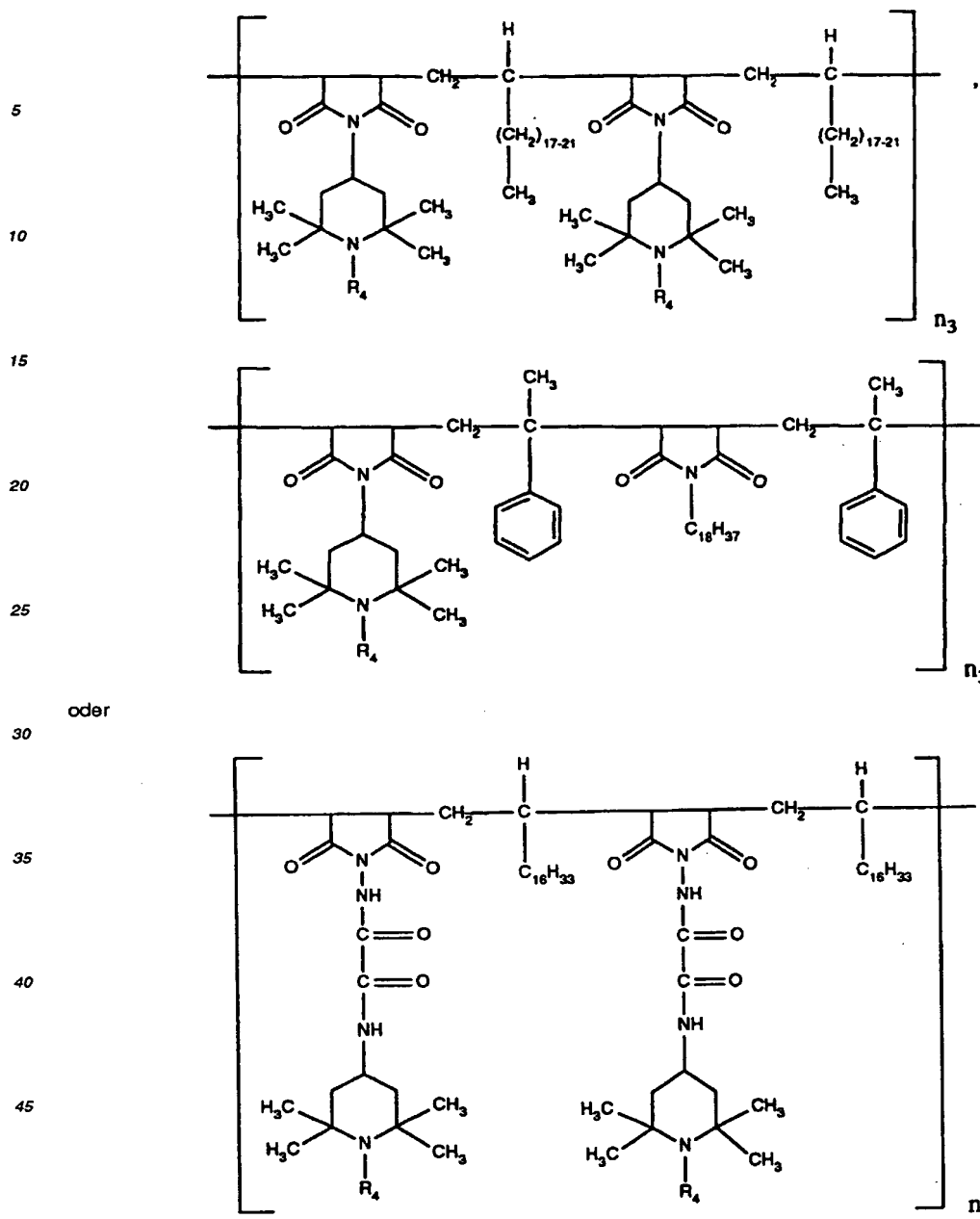
und die Endgruppe, die an den Aminorest gebunden ist, zum Beispiel Wasserstoff oder eine Gruppe



Bevorzugt ist ein Stabilisatorgemisch, worin R_1 Wasserstoff ist, R_2 Ethylen bedeutet und n_1 eine Zahl von 2 bis 25 darstellt.

Ebenfalls bevorzugt ist ein Stabilisatorgemisch, worin R_3 und R_7 eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-N(X_1)-CO-X_2-CO-N(X_3)-$ bedeuten, X_1 und X_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl sind, X_2 eine direkte Bindung ist, R_4 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, OH, C_6-C_{12} -Alkyloxy, C_5-C_8 -Cycloalkyloxy, Allyl, Benzyl oder Acetyl ist, R_5 und R_9 C_1-C_{25} -Alkyl oder Phenyl sind, R_6 und R_{10} Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl bedeuten, R_8 C_1-C_{25} -Alkyl oder eine Gruppe der Formel IV ist, R_{11} , R_{13} , R_{14} und R_{15} C_1-C_4 -Alkyl sind, R_{12} eine direkte Bindung ist und R_{16} eine der für R_4 angegebenen Bedeutungen besitzt.

Bevorzugt ist auch ein Stabilisatorgemisch, worin die Komponente c) mindestens eine Verbindung der Formel



bedeutet, worin R_4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet und n_3 eine Zahl von 1 bis 50 ist.
Die Komponente d) ist bevorzugt mindestens eine Verbindung der Formel

EP 0 723 990 A1

Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.

2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z.B. LDPE/HDPE).
3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidenbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden.
4. Kohlenwasserstoffharze (z.B. C₅-C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.
5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).
6. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.
7. Pfropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.
8. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chlórsulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.
9. Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.
10. Copolymere der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.
11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.
12. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd

oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.

18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.

23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.

24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.

25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z.B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern wie z.B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden.

27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophonharze und Derivate.

28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere,

PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.

29. Natürliche und synthetische organische Stoffe, die reine monomere Verbindungen oder Mischungen von solchen darstellen, beispielsweise Mineralöle, tierische oder pflanzliche Fette, Öle und Wachse, oder Öle, Wachse und Fette auf Basis synthetischer Ester (z.B. Phthalate, Adipate, Phosphate oder Trimellitate), sowie Abmischungen synthetischer Ester mit Mineralölen in beliebigen Gewichtsverhältnissen, wie sie z.B. als Spinnpräparationen Anwendung finden, sowie deren wässrige Emulsionen.

30. Wässrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z.B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Zusammensetzung enthaltend ein gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau empfindliches organisches Material und ein erfindungsgemässes Stabilisatorgemisch.

Bei dem organischen Material handelt es sich vorzugsweise um synthetische Polymere, insbesondere solche aus den oben angegebenen Gruppen. Polyolefine sind bevorzugt und Polyethylen, Polypropylen und deren Copolymere sind besonders bevorzugt.

Die Komponenten des erfindungsgemässen Stabilisatorsystems können einzeln oder miteinander vermischt dem zu stabilisierenden Material zugesetzt werden. Dabei können die Komponenten unabhängig voneinander in Mengen von 0,01 bis 4,99 % eingesetzt werden mit der Bedingung, dass die Gesamtmenge an Komponente a) und Komponente b), c), d) oder e) 0,02 bis 5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Materials beträgt.

Bevorzugt beträgt die Gesamtmenge an Komponente a) und Komponente b), c), d) oder e) 0,05 bis 3 %, insbesondere 0,05 bis 2 % oder 0,05 bis 1 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Materials.

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten a) zur Komponenten b), c), d) oder e) beträgt bevorzugt 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, beispielsweise 1:5 bis 5:1.

Die Einarbeitung des erfindungsgemässen Stabilisatorgemisches bzw. der Einzelkomponenten in das organische Material kann nach bekannten Methoden erfolgen, beispielsweise vor oder während der Formgebung oder durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das organische Material, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels. Die einzelnen Komponenten des erfindungsgemässen Stabilisatorgemisches können als Pulver, Granulat oder auch in Form eines Masterbatches, der diese beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Materialien zugesetzt werden.

Falls gewünscht, können die Komponenten des erfindungsgemässen Stabilisatorsystems vor der Einarbeitung in der Schmelze miteinander vermischt werden (melt-blending).

Das erfindungsgemässe Stabilisatorsystem oder dessen Komponenten können vor oder während der Polymerisation oder vor der Vernetzung zugegeben werden.

Die so stabilisierten Materialien können in verschiedenster Form angewendet werden, z.B. als Folien, Fasern, Bändchen, Formmassen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebstoffe oder Kitten.

Die stabilisierten organischen Materialien der Erfindung können zusätzlich auch verschiedene herkömmliche Additive enthalten, wie beispielsweise:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie z.B. 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole, z.B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylstearat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Tocopherole, z.B. α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Mischungen davon (Vit-

amin E).

1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

1.6. Alkyliden-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliiden-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliiden-bis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.

1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z.B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-mercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithioterephthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.

1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, z.B. Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

1.9. Hydroxybenzyl-Aromaten, z.B. 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.

1.10. Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

1.11. Benzylphosphonate, z.B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl Di-octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethyl-esters.

1.12. Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.13. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.14. Ester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris

(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.15. Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propan-diol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.16. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propan-diol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.17. Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

1.18. Ascorbinsäure (Vitamin C).

1.19. Aminische Antioxidantien, wie z.B. N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z.B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylamino-phenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Di-(4-methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isocetyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyl-phenothiazinen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-hexamethylen-diamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis(a,a-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-

(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl] -benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_n$ mit $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert-butyl-benzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

2.4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

2.5. Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylidithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitriilotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan und 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decan, Umsetzungsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decan und Epichlorhydrin.

2.7. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)-phenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-

5 [2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.

10 3. Metalldesaktivatoren, wie z.B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.

15 4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tri-stearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz-[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

25 5. Hydroxylamine wie z.B. N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin aus hydrierten Talgfettaminen.

30 6. Nitrone wie z.B. N-Benzyl-alpha-phenyl-nitron, N-Ethyl-alpha-methyl-nitron, N-Octyl-alpha-heptyl-nitron, N-Lauryl-alpha-undecyl-nitron, N-Tetradecyl-alpha-tridecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Heptadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-hexadecyl-nitron, Nitrone abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylaminen hergestellt aus hydrierten Talgfettaminen.

35 7. Thiosynergisten wie z.B. Thiodipropionsäure-di-laurylester oder Thiodipropionsäuredi-stearylester.

40 8. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z.B. Ester der β -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zinkdibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis(β -dodecylmercapto)-propionat.

9. Polyamidstabilisatoren, wie z.B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

45 10. Basische Co-Stabilisatoren, wie z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.

50 11. Nukleierungsmittel, wie z.B. anorganische Stoffe wie z.B. Talk, Metalloxide wie Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate von vorzugsweise Erdalkalimetallen; organische Verbindungen wie Mono- oder Polycarbonsäuren sowie ihre Salze wie z.B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; polymere Verbindungen wie z.B. ionische Copolymerisate ("Ionomere").

55 12. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Glaskugeln, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern anderer Naturprodukte, synthetische Fasern.

13. Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysato-

ren, Verlaufhilfsmittel, Optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

14. Benzofuranone bzw. Indolinone, wie z.B. in US-A-4 325 863, US-A-4 338 244, US-A-5 175 312, US-A-5 216 052, US-A-5 252 643, DE-A-4 316 611, DE-A-4 316 622, DE-A-4 316 876, EP-A-0 589 839 oder EP-A-0 591 102 beschrieben, oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]-phenyl)-benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,5-Diethyl-4-pivaloyloxy-phenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on.

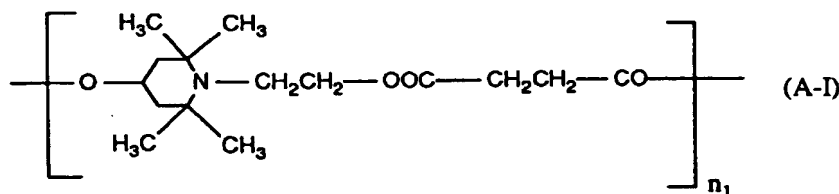
Das Gewichtsverhältnis von erfindungsgemäsem Stabilisatorgemisch zu den herkömmlichen Additiven kann beispielsweise 1:0,5 bis 1:5 betragen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemässen Stabilisatorgemisches zum Stabilisieren von organischem Material gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau.

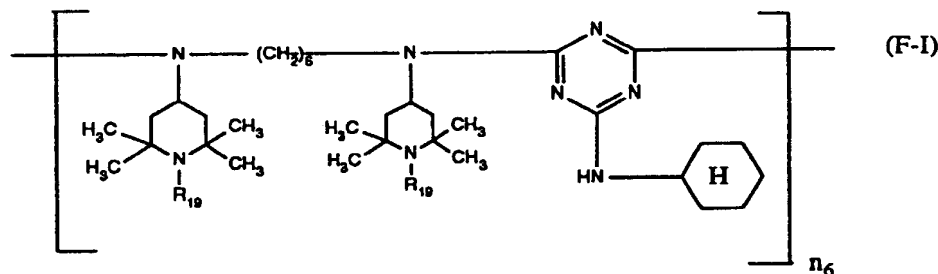
Die mit dem erfindungsgemässen Stabilisatorsystem stabilisierten organischen Materialien zeichnen sich nicht nur durch eine wesentlich verbesserte Lichtbeständigkeit sondern auch zum Teil durch eine verbesserte thermische Beständigkeit aus.

Die vorangehenden Ausführungen gelten in entsprechender Weise auch für folgendes Stabilisatorgemisch, welches ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist:

Stabilisatorgemisch enthaltend eine Verbindung der Formel A-I,



worin n_1 eine Zahl von 2 bis 25, insbesondere 2 bis 15, bedeutet, und eine Verbindung der Formel F-I,



worin R_{19} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, O, $-\text{CH}_2\text{CN}$, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, am Phenylrest durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_7 - C_9 -Phenylalkyl oder C_1 - C_8 -Acyl ist und n_6 eine Zahl von 2 bis 25, insbesondere 2 bis 10, bedeutet.

R_{19} bedeutet bevorzugt Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Wasserstoff.

Die einzelnen Komponenten dieses Stabilisatorgemisches sind bekannt und teilweise im Handel erhältlich. Sie können ferner auch in Analogie zu den in US-A-4 233 412 und US-A-4 086 204 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

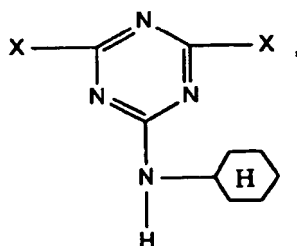
Ein Stabilisatorgemisch enthaltend @TINUVIN 622 und @DASTIB 1082 ist bevorzugt.

Die Bedeutungen der Endgruppen, die in den Verbindungen der Formeln A-I und F-I die freien Valenzen absättigen, sind abhängig von den zur Herstellung benutzten Verfahren.

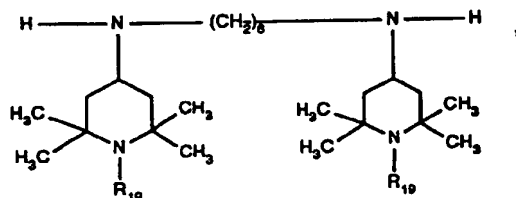
Die Endgruppen können auch nach der Herstellung der Verbindungen noch modifiziert werden.

Für die Endgruppen der Formel A-I gelten die für die Endgruppen der Verbindungen der Formel I gemachten Bemerkungen in entsprechender Weise.

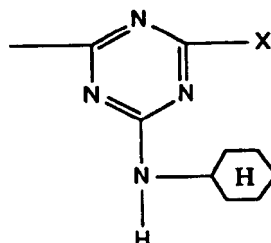
Erfolgt die Herstellung der Verbindung der Formel F-I durch Umsetzung einer Verbindung der Formel



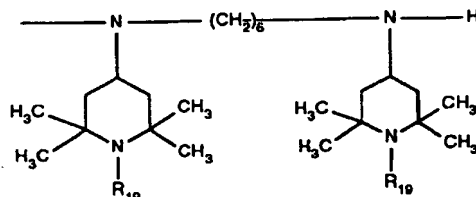
worin X beispielsweise Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel



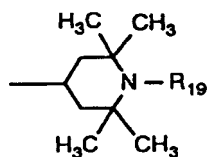
so ist die Endgruppe, die an den Diaminorest gebunden ist, Wasserstoff oder



und die Endgruppe, die an den Triazinrest gebunden ist, X oder



Bedeutet X ein Halogen, so ist es vorteilhaft, dieses nach beendeter Umsetzung z.B. durch -OH oder eine Aminogruppe auszutauschen. Als Beispiele für Aminogruppen seien genannt: Pyrrolidin-1-yl, Morpholino, -NH₂, -N(C₁-C₈-Alkyl)₂ und -NR*(C₁-C₈-Alkyl), worin R* Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel

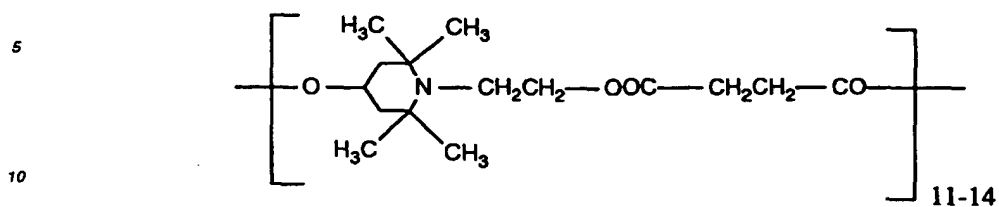


ist.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

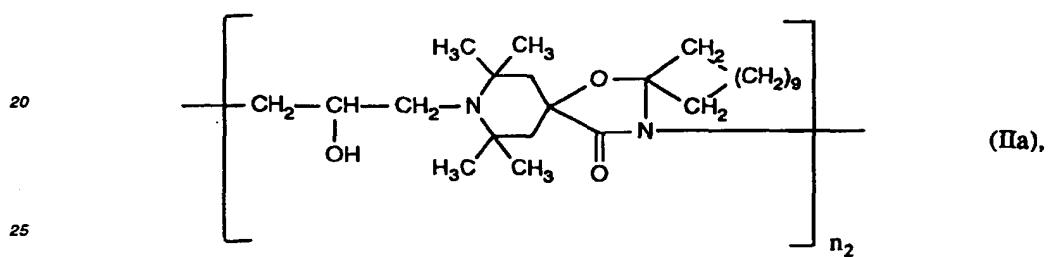
In den Beispielen 14 verwendete Lichtschutzmittel:

Verbindung A:

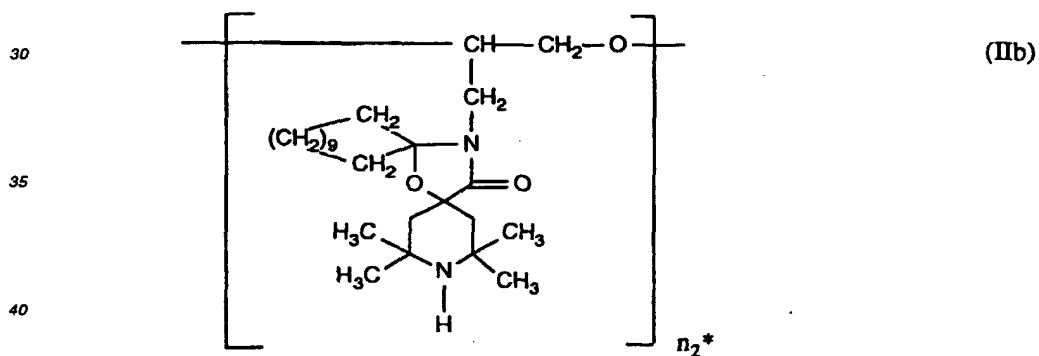


Verbindung B:

15 Gemisch der Verbindungen



und

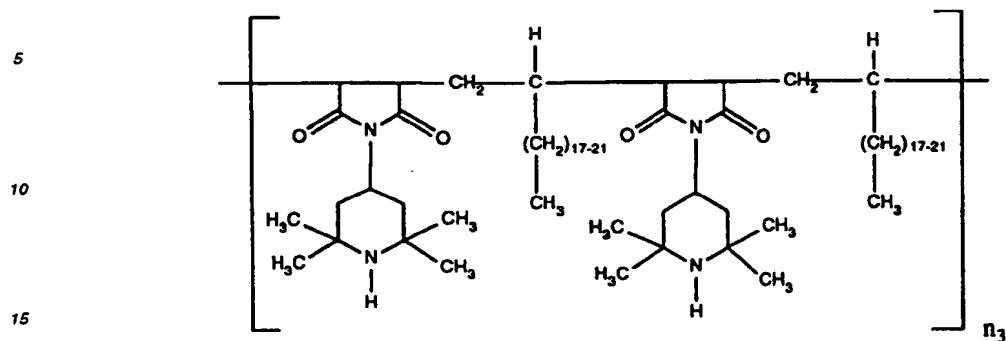


worin der Mittelwert von n_2 ca. 3,9 bzw. von n_2^* ca. 4,2 beträgt und das Verhältnis von (IIa) zu (IIb) ca. 4:1 ist.

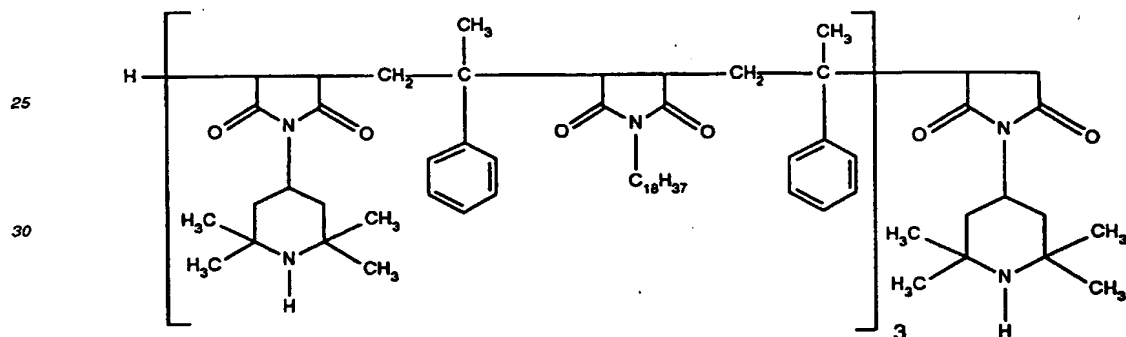
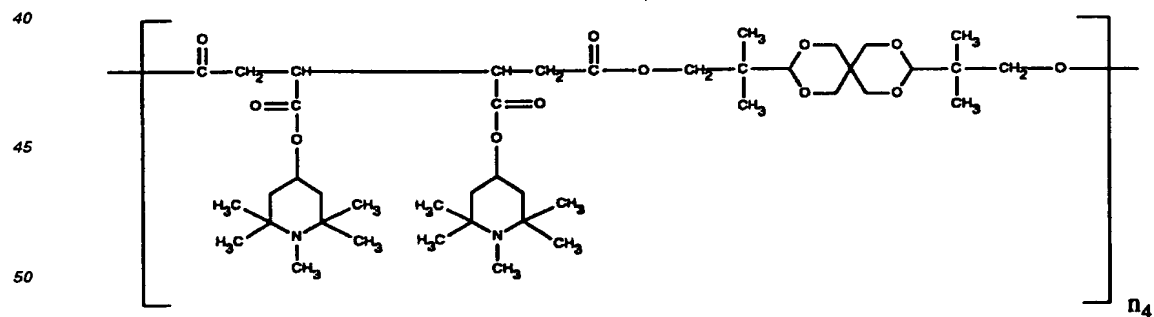
45

50

55

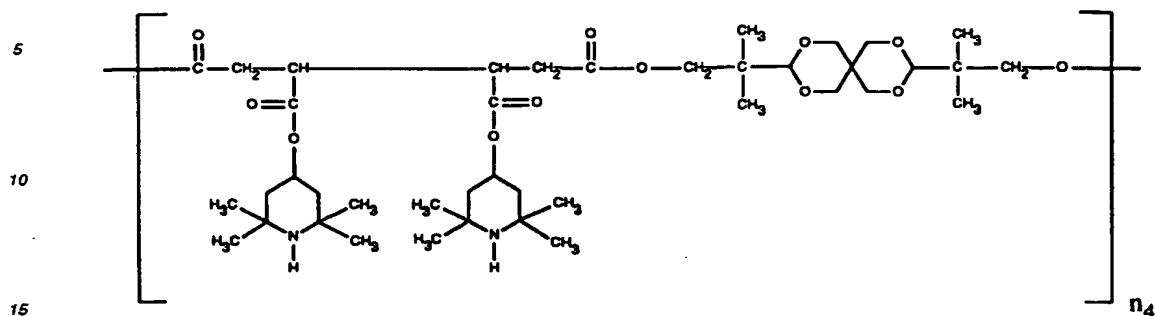
Verbindung C-1:

Der Mittelwert von n_3 beträgt 3,2.

Verbindung C-2:Verbindung D-1:

Der Mittelwert von n_4 beträgt 2,5.

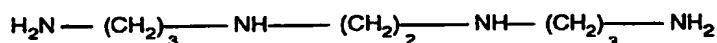
Verbindung D-2:



Der Mittelwert von n_4 beträgt 2,5.

Verbindung E:

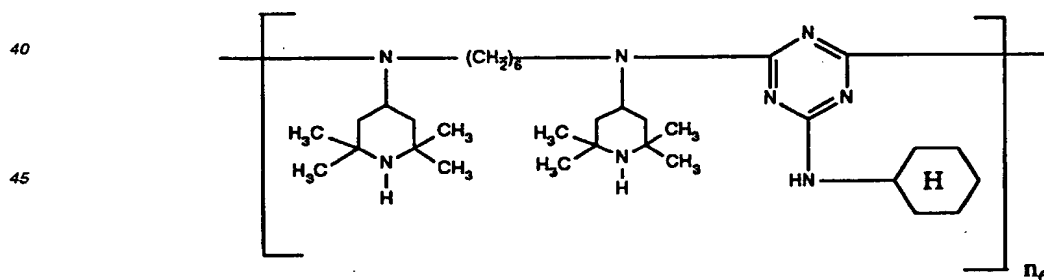
20 Produkt erhältlich durch Umsetzung eines durch Reaktion eines Polyamins der Formel



mit Cyanursäurechlorid erhaltenen Produktes mit einer Verbindung der Formel



Verbindung F:



50 Der Mittelwert von n_6 beträgt 4,4.

Beispiel 1: Lichtschutzwirkung in Polypropylenbändchen.

100 Teile Polypropylenpulver [Schmelzindex: 2,4 g/10 min (230°C, 2160 g)] werden in einem Trommelmischer mit 0,05 Teilen Pentaerythrityl-tetrakis[β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], 0,05 Teilen Tris[(2,4-di-tert-butyl-phenyl)phosphit], 0,1 Teilen Ca-Stearat und der in der Tabelle 1 angegebenen Menge Lichtschutzmittel gemischt und anschliessend in einem Extruder bei einer Temperatur von 180 bis 220°C granuliert.

Das erhaltene Granulat wird in einem zweiten Extruder mit Breitschlitzdüse (Temperatur 220 bis 260°C) zu einer

EP 0 723 990 A1

Folie verarbeitet, die in Bändchen geschnitten wird, welche anschliessend bei erhöhter Temperatur im Verhältnis von 1:5,25 verstreckt und aufgewickelt werden (Titer der Bändchen: 700 bis 900 den; Reissfestigkeit: 5,5 bis 6,5 g/den).

Die so hergestellten Polypropylenbändchen werden spannungslos auf Probenträger aufgebracht und in einem WEATHER-OMETER Ci 65 bewittert. Nach verschiedenen Zeiten werden je 5 Prüflinge entnommen und ihre Reissfestigkeit bestimmt. Als Mass für die Schutzwirkung der einzelnen Lichtschutzmittel gilt die Belichtungszeit bis zum Rückgang der Reissfestigkeit der Bändchen auf 50% des Ausgangswertes. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

Lichtschutzmittel	Stunden WEATHER-OMETER Ci 65 bis 50% Reissfestigkeit
Ohne	550
0,1 % Verbindung A	2640
0,1 % Verbindung E	3050
0,05 % Verbindung A und 0,05 % Verbindung E	>3100

Beispiel 2: Lichtschutzwirkung in Polypropylenbändchen.

Die Proben werden in Analogie zu dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Verstreckung der Bändchen beträgt 1:5,25. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2:

Lichtschutzmittel	Stunden WEATHER-OMETER Ci 65 bis 50% Restreissfestigkeit	
	0,1 % Lichtschutzmittel	0,2 % Lichtschutzmittel
Ohne	570	570
Verbindung A	1730	2900
Verbindung C-1	1900	3100
Verbindung C-2	1250	1500
Verbindung A und Verbindung C-1 im Verhältnis 1:1	2050	>3200
Verbindung A und Verbindung C-2 im Verhältnis 1:1	2000	>3200

Beispiel 3: Lichtschutzwirkung in Polypropylen-Blockcopolymer-Folien.

100 Teile Polypropylen-Blockcopolymer-Pulver werden mit 0,05 Teilen Pentaerythritoltetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 0,10 Teilen Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, 0,1 Teilen Ca-Stearat und den in Tabelle 3 angegebenen Lichtschutzmitteln im Brabenderplastographen bei 200°C während 10 Minuten homogenisiert. Die so erhaltene Masse wird möglichst rasch dem Knetter entnommen und in einer Kniehebelpresse zu einer 2-3 mm dicken Platte gepresst. Ein Teil des erhaltenen Rohpresslings wird ausgeschnitten und zwischen zwei Hochglanz-Hartaluminiumfolien mit einer hydraulischen Laborpresse während 6 Minuten bei 260°C zu einer 0,5 mm dicken Folie gepresst, die unverzüglich in einer wassergekühlten Presse abgekühlt wird. Aus dieser 0,5 mm Folie werden nun Abschnitte von je 60 mm x 25 mm gestanzt und in einem WEATHER-OMETER Ci 65 (Schwarztafeltemperatur 63 ±

EP 0 723 990 A1

2°C, keine Beregnung) belichtet. In regelmässigen Zeitabständen werden diese Prüflinge aus dem Belichtungsapparat entnommen und in einem IR-Spektrophotometer auf ihren Carbonylgehalt geprüft. Die Zunahme der Carbonyl-Extinktion bei der Belichtung ist ein Mass für den photooxidativen Abbau des Polymeren und ist erfahrungsgemäss mit einem Abfall der mechanischen Eigenschaften verbunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3:

Lichtschutzmittel	Stunden WEATHER-OMETER Ci 65 bis 0,2 Carbonyl-Extinktion
0,2 % Verbindung A	2040
0,2 % Verbindung B	1710
0,2 % Verbindung C-1	505
0,2 % Verbindung E	2400
0,2 % Verbindung F	1550
0,1 % Verbindung A und 0,1 % Verbindung B	2360
0,1 % Verbindung A und 0,1 % Verbindung C-1	1540
0,1 % Verbindung A und 0,1 % Verbindung E	3330
0,1 % Verbindung A und 0,1 % Verbindung F	2660

Beispiel 4: Lichtschutzwirkung in Polyethylenfolien hoher Dichte.

100 Teile Polyethylenpulver hoher Dichte (Dichte = 0,965 g/cm³) werden mit 0,033 Teilen Pentaerythrityl-tetrakis [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], 0,066 Teilen Tris[2,4-di-tert-butylphenyl]phosphit, 0,1 Teil Ca-Stearat und den in Tabelle 4 angegebenen Teilen Lichtschutzmittel im Brabenderplastographen bei 180°C während 10 Minuten homogenisiert. Die so erhaltene Masse wird möglichst rasch dem Knetzer entnommen und in einer Kniehebelpresse zu einer 2 bis 3 mm dicken Platte gepresst. Ein Teil des erhaltenen Rohpresslings wird ausgeschnitten und zwischen zwei Hochglanz-Hartaluminiumfolien mit einer hydraulischen Laborpresse während 6 Minuten bei 210°C zu einer 0,5 mm dicken Folie gepresst, die unverzüglich in einer wassergekühlten Presse abgekühlt wird. Aus dieser 0,5 mm dicken Folie werden nun Abschnitte von je 60mm x 25mm gestanzt und in einem Weather-Ometer Ci 65 (Schwarztafeltemperatur 63±2°C, keine Beregnung) belichtet. In regelmässigen Zeitabständen werden diese Prüflinge aus dem Belichtungsapparat entnommen und in einem IR-Spektrophotometer auf ihren Vinylgruppengehalt geprüft. Die Zunahme der Vinyl-Extinktion (909 cm⁻¹) bei der Belichtung ist ein Mass für den photooxidativen Abbau des Polymeren und ist erfahrungsgemäss mit einem Abfall der mechanischen Eigenschaften verbunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4:

5	<u>Lichtschutzmittel</u>	<u>Vinylextinktion nach 7222</u> <u>Stunden WEATHER-OMETER Ci 65</u>
10	Ohne	0,097 nach 318 Stunden
	0,1 % Verbindung A	0,039
15	0,1 % Verbindung B	0,046
	0,1 % Verbindung C-1	0,058
20	0,1 % Verbindung C-2	0,143 nach 5286 Stunden
25	0,1 % Verbindung D-1	0,040

30

35

40

45

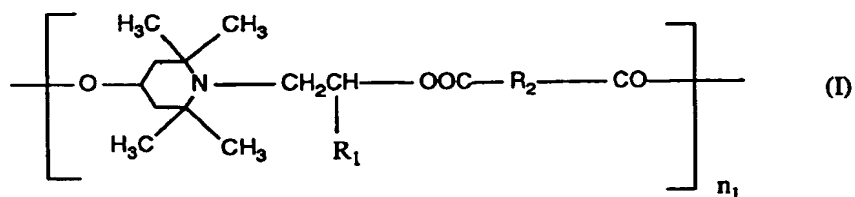
50

55

	0,1 % Verbindung D-2	0,040
5	0,1 % Verbindung E	0,054
	0,1 % Verbindung F	0,051
10	0,05 % Verbindung A und 0,05 % Verbindung B	0,036
15	0,05 % Verbindung A und 0,05 % Verbindung C-1	0,033
20	0,05 % Verbindung A und 0,05 % Verbindung C-2	0,039
25	0,05 % Verbindung A und 0,05 % Verbindung D-1	0,037
30	0,05 % Verbindung A und 0,05 % Verbindung D-2	0,034
35	0,05 % Verbindung A und 0,05 % Verbindung E	0,037
40	0,05 % Verbindung A und 0,05 % Verbindung F	0,037

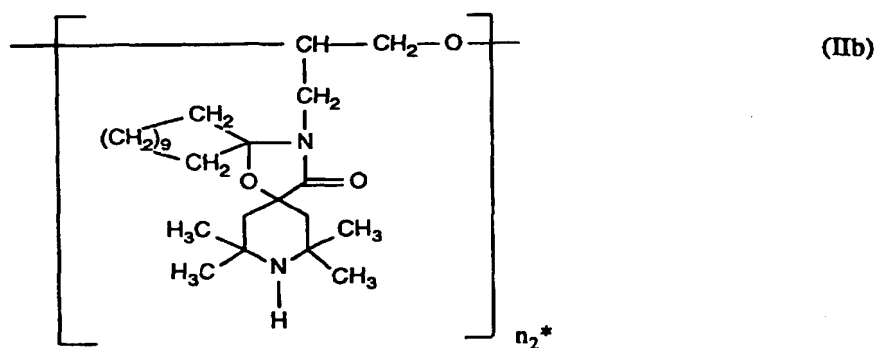
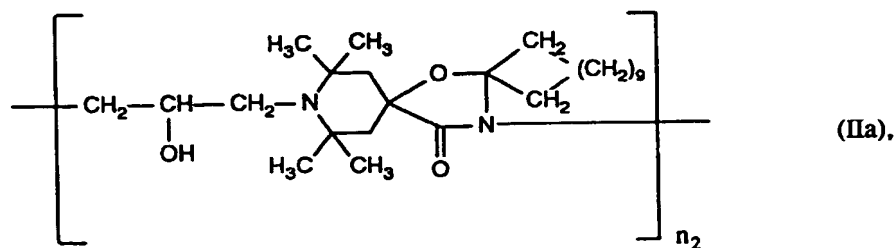
Patentansprüche

1. Stabilisatorgemisch enthaltend eine Komponente a) und eine Komponente b), c), d) oder e), wobei die Komponente a) mindestens eine Verbindung der Formel I ist,



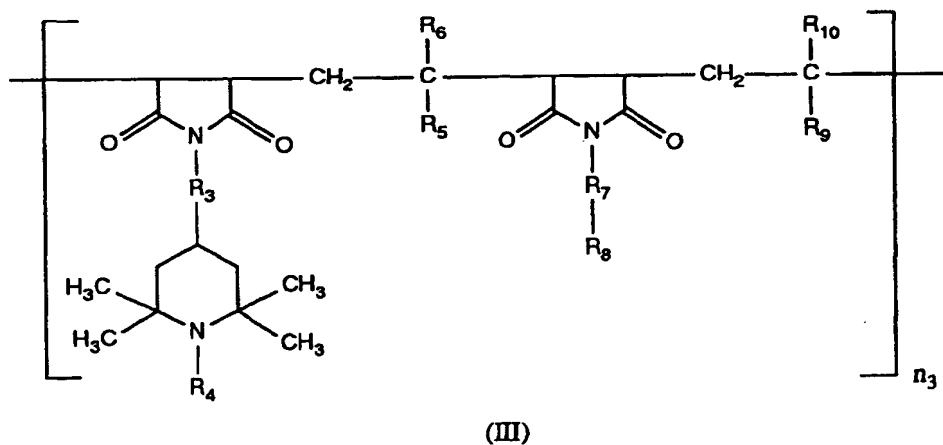
worin R_1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet,
 R_2 eine direkte Bindung oder C_1 - C_{10} -Alkyl ist und
 n_1 eine Zahl von 2 bis 50 darstellt;

die Komponente b) mindestens eine Verbindung der Formeln IIa und IIb ist,

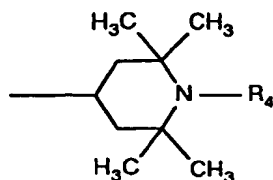


worin n_2 und n_2^* eine Zahl von 2 bis 50 sind;

die Komponente c) mindestens eine Verbindung der Formel III ist,



worin R_3 und R_7 unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-\text{N}(\text{X}_1)-\text{CO}-\text{X}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{X}_3)-$ bedeuten, X_1 und X_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl oder eine Gruppe der Formel IV



(IV)

sind, X_2 eine direkte Bindung oder C_1 - C_4 -Alkylen darstellt,

R_4 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, O, $-CH_2CN$, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, am Phenylrest durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_7 - C_9 -Phenylalkyl oder C_1 - C_8 -Acyl ist,

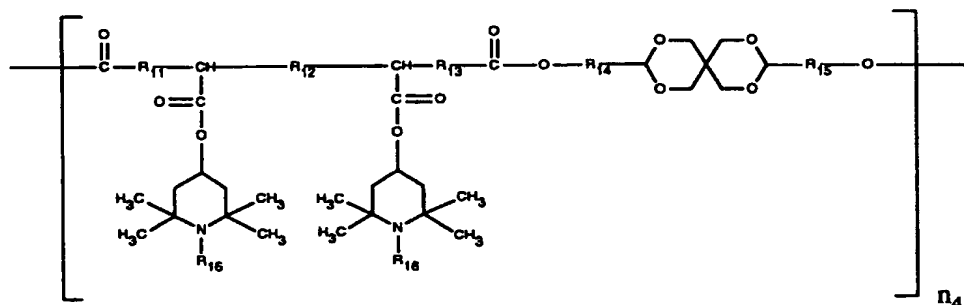
R_5 , R_6 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{30} -Alkyl,

C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten,

R_8 Wasserstoff, C_1 - C_{30} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel IV darstellt und

n_3 eine Zahl von 1 bis 50 ist;

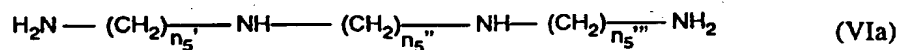
die Komponente d) mindestens eine Verbindung der Formel V ist,



(V)

worin R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder C_1 - C_{10} -Alkylene sind, R_{16} eine der für R_4 angegebenen Bedeutungen besitzt und n_4 eine Zahl von 1 bis 50 darstellt; und

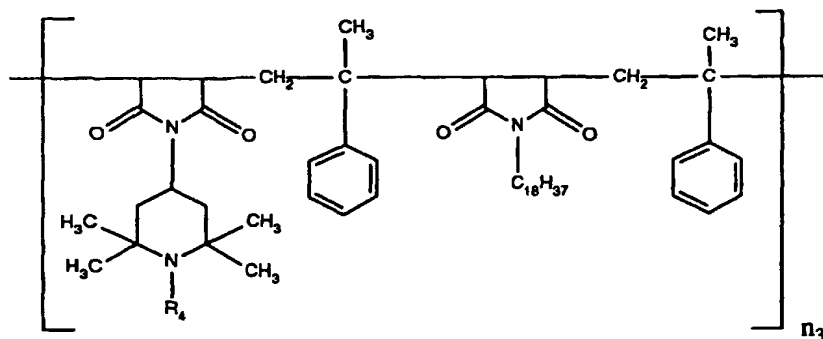
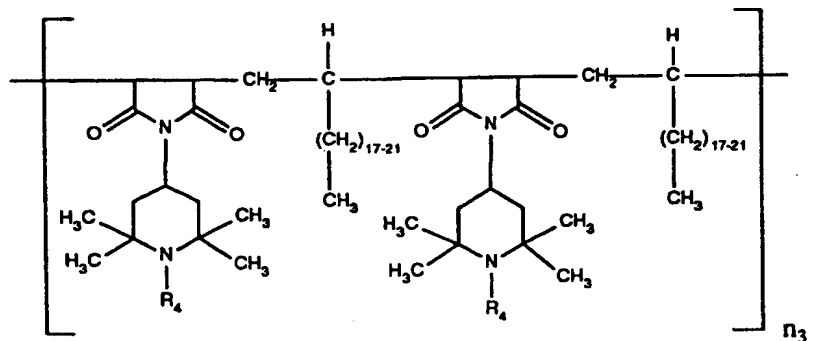
die Komponente e) ein Produkt erhältlich durch Umsetzung eines durch Reaktion eines Polyamins der Formel VIa mit Cyanursäurechlorid erhaltenen Produktes mit einer Verbindung der Formel VIb bedeutet,



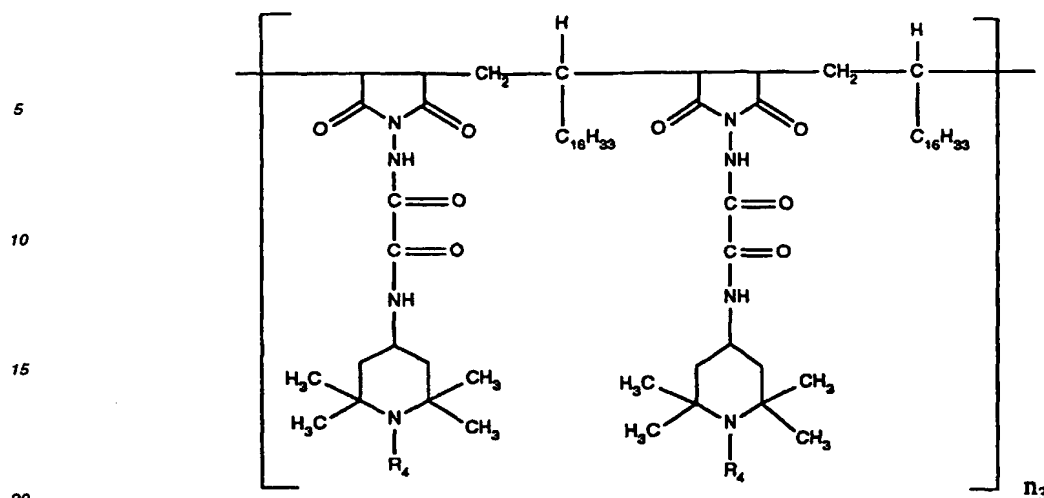
(VIb)

worin n_5' , n_5'' und n_5''' unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12 sind, R_{17} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl oder C_7 - C_9 -Phenylalkyl ist und R_{18} eine der für R_4 angegebenen Bedeutungen besitzt.

2. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, worin R_1 Wasserstoff ist, R_2 Ethylen bedeutet und n_1 eine Zahl von 2 bis 25 darstellt.
3. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, worin R_3 und R_7 eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-N(X_1)-CO-X_2-CO-N(X_3)-$ bedeuten, X_1 und X_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl sind, X_2 eine direkte Bindung ist, R_4 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, OH, C_6-C_{12} -Alkyloxy, C_5-C_8 -Cycloalkyloxy, Allyl, Benzyl oder Acetyl ist, R_5 und R_9 C_1-C_{25} -Alkyl oder Phenyl sind, R_6 und R_{10} Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl bedeuten, R_8 C_1-C_{25} -Alkyl oder eine Gruppe der Formel IV ist, R_{11} , R_{13} , R_{14} und R_{15} C_1-C_4 -Alkylen sind, R_{12} eine direkte Bindung ist und R_{16} eine der für R_4 angegebenen Bedeutungen besitzt.
4. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, worin die Komponente c) mindestens eine Verbindung der Formel

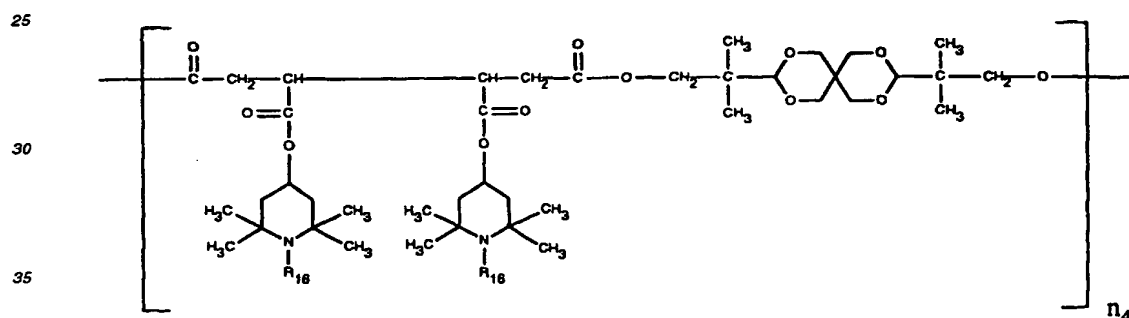


oder



ist, worin R_4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet und n_3 eine Zahl von 1 bis 50 ist.

5. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, worin die Komponente d) mindestens eine Verbindung der Formel

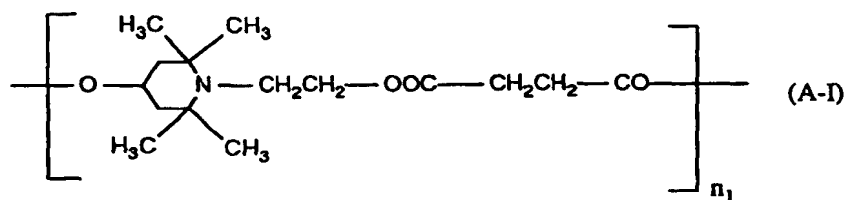


ist, worin R_{16} Wasserstoff oder Methyl bedeutet und n_4 eine Zahl von 1 bis 50 ist.

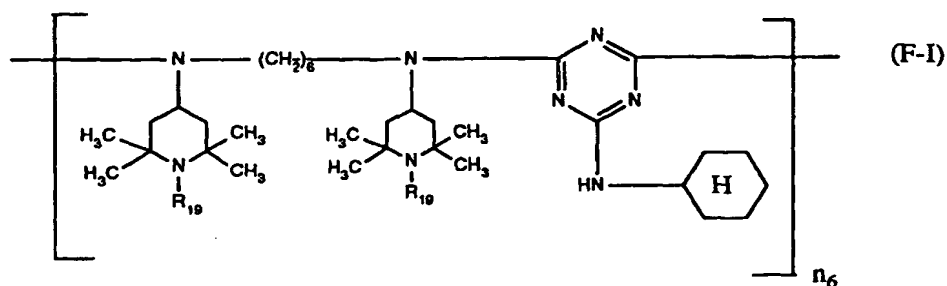
- 40 6. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, worin n_5' , n_5'' und n_5''' unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 4 sind, R_{17} C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet und R_{18} Wasserstoff ist.
- 45 7. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, enthaltend die Komponenten a) und b).
8. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, enthaltend die Komponenten a) und c).
9. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, enthaltend die Komponenten a) und d).
10. Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1, enthaltend die Komponenten a) und e).
- 50 11. Zusammensetzung enthaltend ein gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau empfindliches organisches Material und ein Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1.
12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, worin das organische Material ein Polyolefin ist
- 55 13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, worin das organische Material Polyethylen, Polypropylen oder ein Copolymer von Polyethylen oder Polypropylen ist.

14. Verfahren zum Stabilisieren eines gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau empfindlichen organischen Materials, dadurch gekennzeichnet, dass in das organische Material ein Stabilisatorgemisch gemäss Anspruch 1 eingearbeitet wird.

15. Stabilisatorgemisch enthaltend eine Verbindung der Formel A-I,



worin n_1 eine Zahl von 2 bis 25 bedeutet, und eine Verbindung der Formel F-I,



worin R_{19} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, O, $-\text{CH}_2\text{CN}$, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, am Phenylrest durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_7 - C_9 -Phenylalkyl oder C_1 - C_8 -Acyl ist und n_6 eine Zahl von 2 bis 25 bedeutet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 81 0031

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,X	EP-A-0 252 877 (CIBA GEIGY AG) 13. Januar 1988 * Seite 2, Zeile 15 - Zeile 61 * * Ansprüche 1-15 * -----	1,2,10	C08K5/34 //(C08K5/34, 5:3435, 5:3435), (C08K5/34, 5:3435,5:353)
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10. April 1996	Erfinder Siemens, T
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>Δ : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 150 (01/92) (PC/CN)